

Politejsav kémiai habképzésének lehetőségei exoterm és endoterm típusú
habképzőszerek alkalmazásával

Litauszki K., Kmetty Á.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2020

DOI:

POLITEJSAV KÉMIAI HABKÉPZÉSÉNEK LEHETŐSÉGEI EXOTERM ÉS ENDOTERM TÍPUSÚ HABKÉPZŐSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL

POTENTIALS OF CHEMICAL FOAMING OF POLY(LACTIC ACID) USING EXOTHERMIC AND ENDOTHERMIC FOAMING AGENTS

LITAUSZKI KATALIN¹KMETTY ÁKOS^{1,2}

Kutatásunkban a biopolimerek közül az egyik legígéretesebb alapanyag, a politejsav (PLA) extrúziós kémiai habképzésének lehetőségeivel foglalkoztunk. Vizsgálatunkhoz háromféle kémiai habképzőszert választottunk, ezek között megtalálható az iparban gyakran alkalmazott azodikarbonamid alapú exoterm habképzőszert, egy endoterm cink-karbonát alapú habképzőszert, illetve egy szintén endoterm, de citromsav alapú habképzőszert. A habképzőszerek adagolását 0,5, 1, 2, 4 és 8 m%-ban határoztuk meg, hogy szélesebb határok között alkothassunk képet az adagolás hatásáról. A politejsav alapú habszerkezeteket ikercsigás extruderrel gyártottuk. Ezt követően vizsgáltuk ezek sűrűségét és a sűrűséget kialakító habszerkezetet. Megállapítottuk, hogy az alkalmazott amorf típusú politejsav alkalmas az extrúziós habképzésre, és mindhárom habképzőszert esetén gyártható homogén struktúrájú habszerkezet. A megfelelően megválasztott gyártási hőmérséklet és habképzőszert mennyiség esetén az elérhető legkisebb sűrűség 0,73 g/cm³, amelyet azodikarbonamid habképzőszert 2 m%-os adagolása esetén kaptunk.

In our research, we examined one of the most promising biopolymer raw material, the extrusion chemical foaming of poly(lactic acid) (PLA). Three chemical foaming agents were selected for our study: an azodicarbonamide-based exothermic, a zinc carbonate-based endothermic, and a citric acid-based endothermic foaming agent. The dosages of foaming agents were 0,5, 1, 2, 4 and 8 wt% to determine the effect of the foaming agent dosage over a wider range. The poly(lactic acid)-based foams were manufactured with a twin-screw extruder. We investigated the density of the produced foams and the resulted foam structure. It has been found that the amorphous type of poly(lactic acid) is suitable for extrusion foaming in the case of all three type of foaming agents, and homogeneous foam structure can be produced. The most suitable processing temperature and foaming agent content have resulted a minimum density of 0,73 g/cm³ using 2 wt% of azodicarbonamide foaming agent.

1. BEVEZETÉS

A legelső polimer habokat az 1930-as évek elején állították elő polisztirol alapanyagból, ezt követte a poliuretán és a polietilén. A polimer habképzés kezdete óta különféle gyártástechnológiák alakultak ki. A legjelentősebb, tömegtermelésre alkalmas habképzési módszerek az extrúzió, a fröccsöntés, a gyöngyhabsítás és a mechanikai keverés technológiái. Ezek közül folyamatos gyártástechnológiát nyújtó módszer az extrúziós habképzés, amelyet két nagy csoportra oszthatunk. Az első csoport az extrúziós fizikai habképzés, amely során a habképzőszert (chemical blowing agent, CBA) jellemzően a folyamat azon szakaszában juttatják be a rendszerbe, ahol a polimer már ömledék fázisban található. A második nagy csoport a kémiai típusú habképzés, amelynél a habképzőszert a polimer alapanyaghoz (granulátum, plastiszol vagy dry-blend) keverik, és az a feldolgozáskor egy adott hőmérséklet tartományban kémiai reakció során bomlik. A bomlási folyamatkor keletkeznek a habképzés szempontjából fontos effektív habképző gázok (pl. CO₂, N₂). A kémiai átalakulás energetikai folyamatát tekintve a kémiai habképzőszerek lehetnek endoterm vagy exoterm típusúak. Endoterm folyamat esetén a habképzőszert hőt vesz fel, exoterm habképzőszernél hőfelszabadulással járó folyamatról beszélünk. Fontos megjegyezni, hogy a bomlási folyamattal keletkező vagy felhasznált hő mennyisége a teljes feldolgozási folyamat szempontjából igen kis-mértékű. A leggyakrabban alkalmazott exoterm kémiai habképzőszert az azodikarbonamid (ADCA, C₂H₄N₄O₂). Egyes adalékokkal a kezdeti bomlási hőmérséklet azonban csökkenthető 205 °C, vagy akár még alacsonyabb értékre (<170 °C). Az ADCA fő bomlásterméke a nitrogén (65%), további a szén-monoxid (24%), a szén-dioxid (5%) és az ammónia (5%) [1]. A másik igen fontos csoport az endoterm típusú kémiai habképzőszerek. A leggyakrabban alkalmazott típusai a nátrium-hidrogén-karbonát (szódabikarbóna, NaHCO₃) és a citromsav, illetve ezek keveréke, továbbá a cink-karbonátok [2]. A nátrium-hidrogén-karbonát már alacsony hőmérsékleten képes effektív habképző gázokat létrehozni (145-160 °C) [3-5]. A citrónsav jellemző bomlási hőmérséklete 210 °C és a képződő gáz mennyisége 120 cm³/g körüli. A két anyag különféle arányú keverékei alkalmasak eltérő hőmérséklet tartományban alkalmazható kémiai habképzőszert létrehozására is [6]. A cink-karbonátok jellemző termikus bomlása 205-245 °C közé tehető, és bomlása CO₂ képződéssel jár [5, 7].

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

² MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

Érdekesség, hogy a termikus bomlása akár már 205 °C-on is megkezdődik, azonban a reakció sebessége ekkor alacsony [7]. Az exoterm, endoterm és azok keverékéből előállított kémiai habképzőszerek használatával gyártott termékek tulajdonságait foglalja össze az 1. táblázat.

1. táblázat: Exoterm, endoterm és keverékükből képzett habképzőszerek és a habszerkezetek jellemző tulajdonságai [6]

Tulajdonság	Exoterm	Exoterm és Endoterm	Endoterm
Sűrűség csökkenés	Kiváló	Nagyon jó	Jó
Cella szerkezet	Durva	Közepes	Finom
Szín	Sárga	Halványsárga	Fehér
Színező képesség	Van	Enyhe	Nincs
Szag	Szúrós	Enyhe	Kevés
Gáz	N ₂ és mások	Főleg N ₂ és CO ₂	CO ₂
Környezeti hatás	Kicsi	Kicsi	Kicsi/Nincs

A biopolimerek jelentősége napjainkban tovább nő. A biopolimerek közül az egyik legígéretesebb alapanyag a politejsav (PLA), amely éves szinten megújuló erőforrásból származó, termoplasztikus polimerek csoportjába tartozó, biológiai úton lebontható, lineáris alifás poliészter. Köszönhetően a versenyképes alapanyag és feldolgozás költségeinek, továbbá a kedvező mechanikai tulajdonságainak, alternatívát nyújthat a kőolaj alapú habszerkezetek lehetséges helyettesítő anyagaként [1, 8]. Erre kiváló példa a politejsav alapú habok csomagolástechnikai célú alkalmazása. A kis sűrűségű (<250 kg/m³) habok térkitöltőként [9], a közepes sűrűségűek (250-500 kg/m³) élelmiszeripari tálcaként (húsok, sajtok csomagolása) alkalmazható [10]. További fejlesztési irányt jelent a PLA gyöngyhabosítása [11, 12]. A PLA egyik fontos tulajdonsága a D-laktid tartalma. Amennyiben a D-laktid tartalom meghaladja a 10%-ot, úgy a politejsav kristályosodásra kevésbé hajlamos, amorf struktúrájú lesz [13]. A kémiai habképzőszerek alkalmazhatósága politejsav alapú biopolimereknél kevésbé vizsgált, jellemzően a habképzőszereket külön-külön tesztelik. Ezért nagy jelentősége van az olyan jellegű vizsgálatoknak, amelyeknél azonos gyártási körülmények között, többféle habképzőszer típussal gyártott habszerkezeteket tudunk összehasonlítani. Kutatásunk során azt tűztük ki célul, hogy vizsgáljunk egy klasszikus, azodikarbonamid típusú, exoterm, egy széles körben alkalmazott, hagyományos endoterm, illetve egy speciális, kifejezetten politejsavhoz javasolt endoterm habképzőszer hatását.

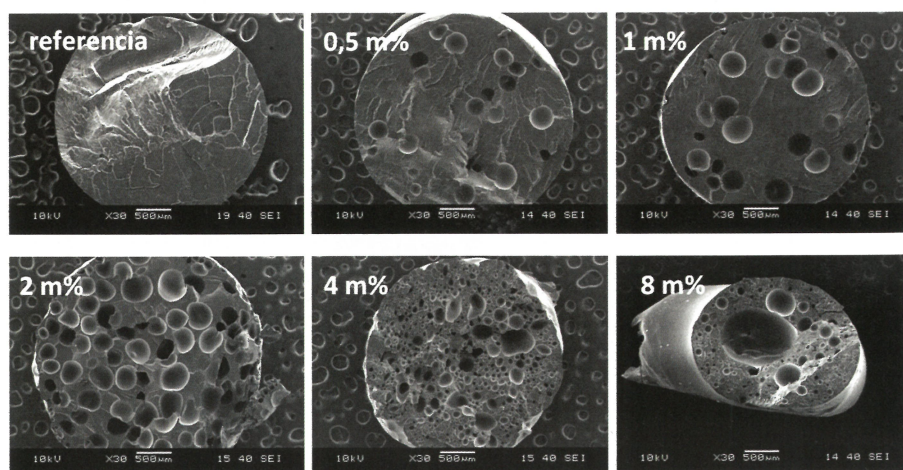
2. POLITEJSAV HABKÉPZÉSE KÉMIAI HABKÉPZŐSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL

2.1. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK ÉS GYÁRTÁSI KÍSÉRLETEK BEMUTATÁSA

A felhasznált polimer alapanyagként választásunk egy extrúziós típusú politejsavra esett, amely egy NatureWorks által gyártott Ingeo 4060D típus volt. Sűrűsége 1,24 g/cm³, D-laktid tartalma pedig 12,0%, amely kristályosodásra nem hajlamos politejsav típusú teszi [14, 15]. Vizsgálatunkhoz háromféle kémiai habképzőszert választottunk, egy exoterm Tracel IM 3170 MS-t, amely azodikarbonamid alapú, bomlási tartománya 147-212 °C és legnagyobb arányban N₂ gázt fejleszt. Javasolt adagolási mennyisége extrúzió esetén 1,0-2,0 m% [16]. Kétféle endoterm típust alkalmaztunk, amely közül az első a Luvobatch PE BA 9537 (Lehmann&Voss&Co.), egy cink-karbonát típusú habképzőszer, bomlási tartománya 137-165 °C és 174-214 °C, a képződő gáz CO₂, javasolt adagolási mennyisége 0,2-3,0 m% [17]. A második endoterm típus, melyet a gyártó kifejezetten politejsavhoz javasol, a Hydrocerol CT 3168 (Clariant AG) volt. Ez egy citromsav alapú habképzőszer, bomlási tartománya 193-237 °C és CO₂ gázt fejleszt. Javasolt adagolás mennyisége 0,5-2,5 m% [18, 19]. A vizsgált CBA-k adagolási mennyiségeit 0,5, 1, 2, 4 és 8 m%-ban választottuk meg, hogy szélesebb határok között alkothassunk képet a habképzőszerek adagolásának hatásairól. A politejsav kémiai habképzéséhez extrúziós technológiát alkalmaztunk, amelyhez egy Collin GmbH (Németország) által gyártott, Collin Teach-Line ZK 25T típusú ikercsigás extrudert használtunk (csigaátmérő 25 mm, L/D = 36). A feldolgozási hőmérsékletet aszerint választottuk meg, hogy az utolsó (szerszám) zónahőmérséklet megfeleljen a politejsav jellemző feldolgozási hőmérsékletének [20, 21]. Így az alkalmazott hőmérsékletprofil 155/165/175/190/190 °C (garattól a szerszám felé haladva) volt. Gyártást megelőzően a PLA granulátumot egy WGL 45B típusú szárítószekrényben 8 órán keresztül 45 °C-on szárítottuk.

2.1. HABSZERKEZET VIZSGÁLATA

Vizsgálatunkat az azodikarbonamid alapú Tracel 3170 kémiai habképzőszerral kezdtük. A gyártott habszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópi felvételét a 1. ábra mutatja be az adagolt habképzőszer függvényében.



1. ábra: 190 °C-on gyártott politejsav alapú habszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópi felvételei az azodikarbonamid alapú habképzőszer adagolásának függvényében

Az azodikarbonamid alapú CBA 190 °C-os feldolgozási hőmérsékleten képes volt habszerkezetet kialakítani. Habszerkezetek esetén kiemelt fontosságú tulajdonság a gyártott habok sűrűsége:

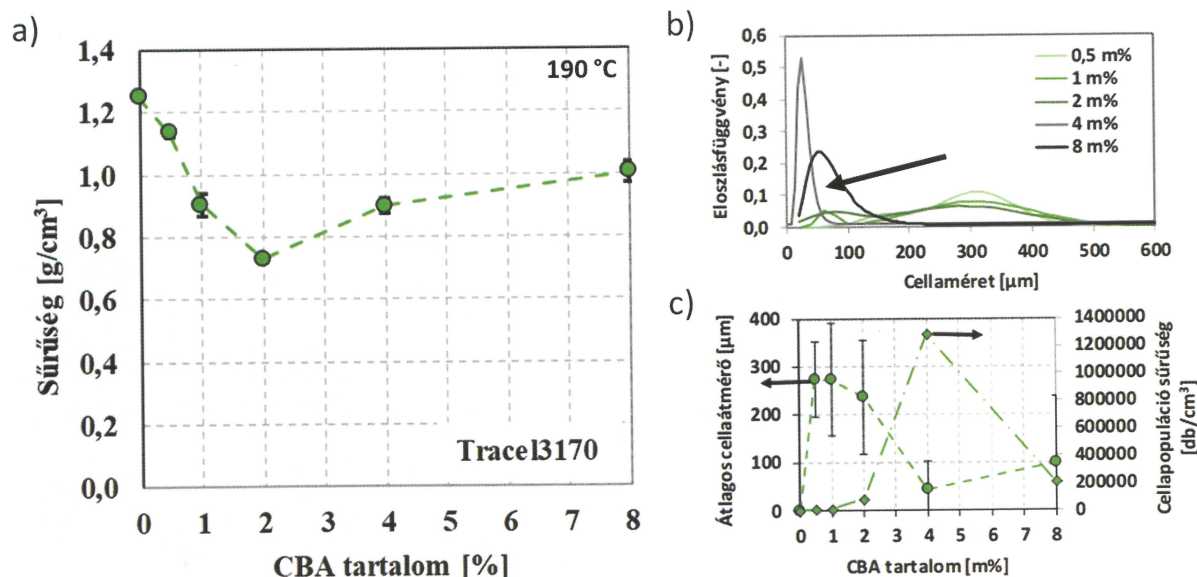
$$\rho = \frac{m_{sa} \cdot \rho_l}{(m_{sa} - m_{sl})} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (1)$$

A habosított és referencia politejsav minták sűrűségét a felhajtó erőből határoztuk meg az (1) összefüggés szerint desztillált víz mérőközegben, szobahőmérsékleten (23 ± 2 °C), ahol ρ a habosítatlan vagy habosított minta sűrűsége $[\text{g/cm}^3]$, m_{sa} [g] a minta tömege levegőn mérve, m_{sl} [g] a minta tömege desztillált vízben mérve, ρ_l $[\text{g/cm}^3]$ a desztillált víz sűrűsége a mérési hőmérsékleten. A tömegméréshez használt analitikai mérleg típusa OHAUS Explorer volt, melynek méréshatára 110 g, mérési pontossága 0,1 mg.

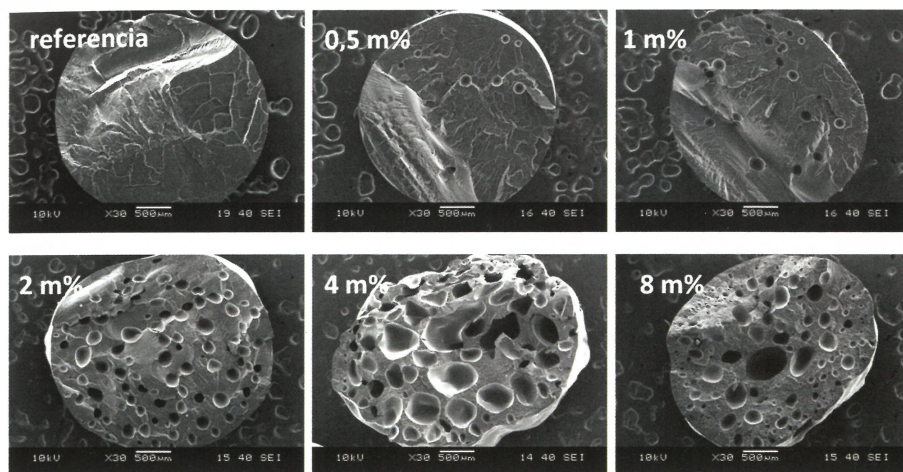
Az azodikarbonamid alapú habképzőszernél a legkisebb elérhető sűrűség $0,728 \text{ g/cm}^3$ 2 m%-os adagolás esetén. A kialakult cellaszerkezet alapvetően durva szerkezetű, de cellaeloszlás szempontjából homogénnek tekinthető. A CBA adagolás növelésével azonban a sűrűség már nem csökken tovább. Ennek oka a SEM felvételeken is látható cellaösszeomlás jelensége, amely különösen szembetűnő a 8 m%-ban azodikarbonamid alapú CBA-t tartalmazó minta esetében. További ismeretet szolgáltat az, ha a habok szerkezetét minősítjük a nukleálódott cellák számával és azok átlagos méretével, illetve méreteloszlásával. A gyártási folyamat során nukleálódott cellák számát cellapopuláció sűrűséggel minősítettük [22]. Továbbá párba állítottuk a cellák átlagos átmérőinek értékeivel (2c. ábra). E két érték magyarázatot ad a sűrűség értékek alakulására. A cellák átlagos mérete és logisztikusan közelített eloszlása (2b. ábra) közel azonos módon alakul 2 m%-os adagolásig ($236 \pm 120 \mu\text{m}$), azonban ezt követően a cellák átlagos mérete drasztikusan lecsökken ($98 \pm 138 \mu\text{m}$). Az átlagos cellaátmérő csökkenésének oka, hogy a habszerkezetben a cellaösszeomlás következtében kis számban megjelennek nagyobb méretű cellák. Ennek hatására a cellaszerkezet kedvezőtlen módon inhomogénné válik.

A cink-karbonát alapú habképzőszernél a legkisebb elérhető sűrűség $0,688 \text{ g/cm}^3$ 4 m%-os adagolásnál adódott. A SEM felvételek (3. ábra) jól mutatják az endoterm habképzőszernél jellemző finom cellaszerkezetet 2 m%-os adagolásig (cellaátmérő $168 \pm 50 \mu\text{m}$). Azonban 4 m%-os adagolás esetén bár a sűrűség tovább csökkent, ellenben a habszerkezetet felépítő cellaszerkezet durvává vált (cellaátmérő $205 \pm 190 \mu\text{m}$). Ezt követően 8 m%-os CBA tartalomnál a habképzőszernél további CBA adagolás növelésével sem csökkent, hanem ismét közelített a polimer kiindulási $1,24 \text{ g/cm}^3$ -es sűrűségéhez (4. ábra).

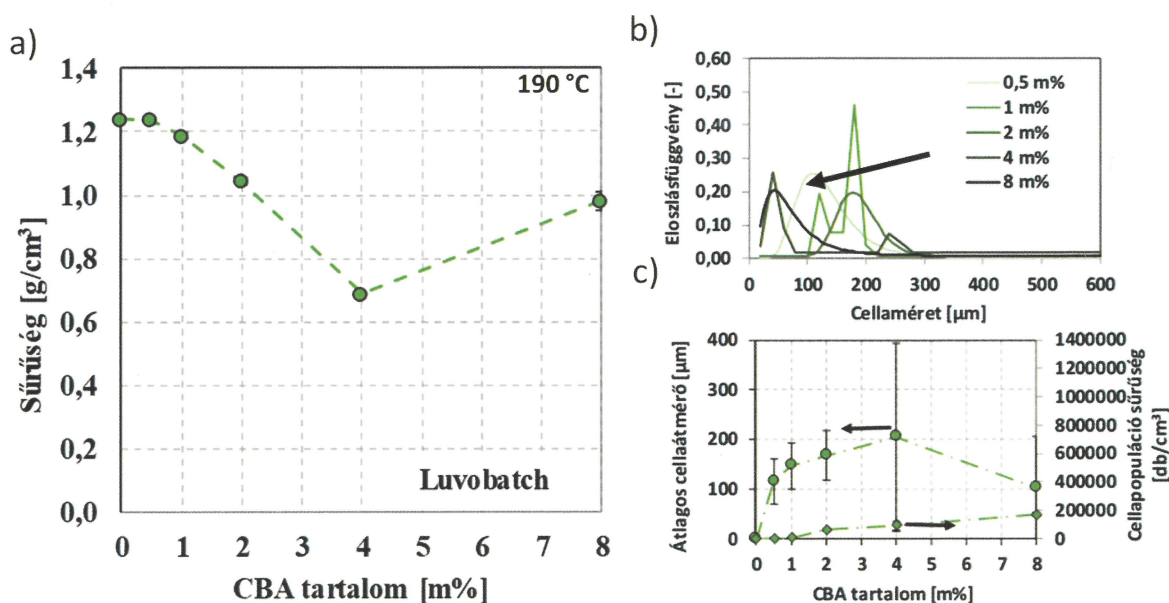
A citromsav alapú habképzőszernél 190 °C-os gyártási hőmérsékleten nem tudtunk sűrűségcsökkenést elérni, ennek oka, hogy ez a habképzőszernél nem képes megfelelő mértékben effektív gázokat létrehozni 190 °C-on. Ezért ismételt elvégeztük a gyártási kísérletet emelt hőmérsékleten. A hőmérséklet profilt úgy választottuk meg, hogy a szerszám hőmérséklete 210 °C-os legyen ($175/185/195/210/210$ °C garattól a szerszám felé haladva). Ekkor a vártaknak megfelelően már végbement a habképzőszernél bomlási reakciója és sikerrel valósult meg a habképző gáz képződése, így kialakulhatott a politejsav alapú habszerkezet. A 210 °C-on gyártott habok pásztázó elektronmikroszkópi felvételei az 5. ábrán láthatók a CBA adagolás függvényében. A sikeres habképzést nem csak a felvételek igazolják, hanem a sűrűségek is, amelyet a 6. ábra mutat be. Az eredmények alapján elmondható, hogy a citromsav alapú habképzőszernél emelt hőmérsékleten (210 °C) sikerrel alkalmazható sűrűségcsökkentés céljából. Azonban a sűrűség csökkenése elmarad alacsonyabb hőmérsékleten, 190 °C-on az azodikarbonamid és cink-karbonát alapú habképzőszerek eredményeihez képest. Ennek oka, hogy magasabb hőmérsékleten a politejsav viszkozitása és gázmegtartó képessége csökken [23, 24], azonban a citromsav alapú CBA segítségével létrehozott habszerkezet a vártaknak megfelelően finom cellastruktúrát hozott létre szinte a teljes vizsgált CBA adagolási tartományban (átlagos cellaátmérő $79 \pm 13 \mu\text{m}$), amelyet alátámasztanak az átlagos cellaátmérő értékei és annak szórásai, továbbá a cellaméret eloszlások is (6. ábra).



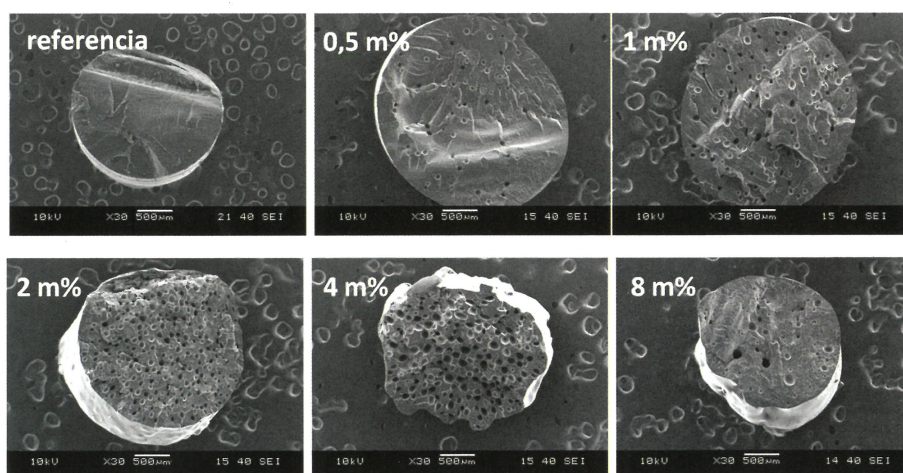
2. ábra: Az azodikarbonamid alapú habképzőszernél habosított politejsav a) sűrűsége, b) átlagos cellaátmérője és cellapopuláció sűrűsége, c) cellaméret eloszlása a habképzőszernél adagolásának függvényében (190 °C), ahol a szaggatott vonal a tendenciát jelöli



3. ábra: 190 °C-on gyártott, politejsav alapú habszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópi felvételei a cink-karbonát alapú habképzőszer adagolásának függvényében



4. ábra: Cink-karbonát alapú habképzőszerrel habosított politejsav a) sűrűsége, b) átlagos cellamérete és cellapopuláció sűrűsége, c) cellaméret eloszlás a habképzőszer adagolásának függvényében (190 °C), ahol a szaggatott vonal a tendenciát jelöli

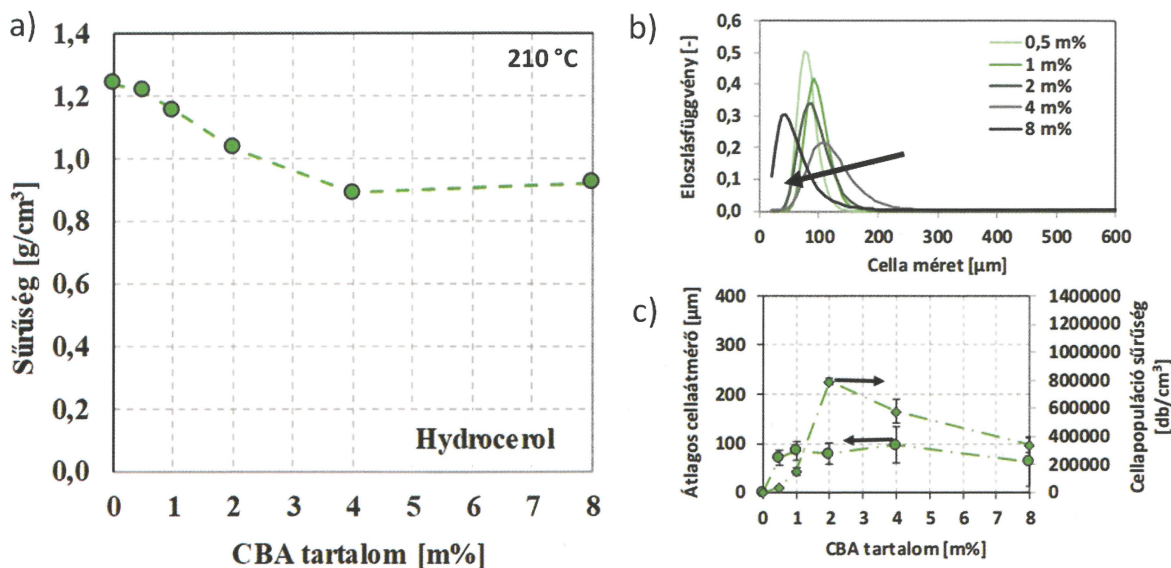


5. ábra: 210 °C-on előállított, politejsav alapú habszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópi felvételei a citromsav alapú habképzőszer adagolásának függvényében

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék munkatársainak, Dr. Bordácsné Dr. Bocz Katalinnak, Igricz Tamásnak

és Vadas Dánielnek a munkánk során nyújtott segítségükért. Köszönetet mondunk továbbá a Tramaco GmbH-nak (Németország) és az INTERDIST Kft.-nek a Tracel IM 3170 MS habképzőszer mintáért,



6. ábra: Citromsav alapú habképzőszerezrel habosított politejsav a) sűrűsége, b) átlagos cellaátmérője és cellapopuláció sűrűsége, c) cellaméret eloszlás a habképzőszér adagolásának függvényében (210 °C), ahol a szaggatott vonal a tendenciát jelöli

illetve a HSH-Chemie Kft.-nek a Hydrocerol CT 3168 mintáért. A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal K-132462 és NVKP_16-1-2016-0012 számú pályázatának, a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj és az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A jelen publikációban megjelenő kutatások az ITM NKFIÁ által nyújtott TKP2020 NKA támogatásból, az NKFIH által kibocsátott támogatói okirat alapján valósultak meg (projekt azonosító: TKP2020 BME-NKA). A jelen publikációban megjelenő kutatások az ITM NKFIÁ által nyújtott TKP2020 IKA támogatásból, az NKFIH által kibocsátott támogatói okirat alapján valósultak meg (projekt azonosító: TKP2020 BME-IKA-NAT).

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Lee, S.-T.: Polymer foams Innovations in Processes, Technologies, and Products, CRC Press, Boca Raton (2017).
- [2] Ruiz, J. A. R.; Vincent, M.; Agassant, J.-F.; Sadik, T.; Pillon, C.; Carrot, C.: Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling, *Polymer Engineering and Science*, 55, 2018-2029 (2015).
- [3] Tramaco Vertrieb und Verarbeitung von Chemieprodukten GmbH: Chemical Foaming Agents (2014).
- [4] Hua, Y.; Zhiyong, L.; Jie, R.: Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blend, *Polymer Engineering and Science*, 49, (2009).
- [5] Coste, G.; Negrell, C.; Caillol, S.: From gas release to foam synthesis, the second breath of blowing agents, *European Polymer Journal*, 140, 110029 (2020).
- [6] Eaves, D.: Polymer Foams: Trends in Use and Technology, Rapra Technology Limited, (2001).
- [7] Dollimore, D.; France, J. A.; Krupay, B. W.; Whitehead, R.: Kinetic aspects of the thermal decomposition of zinc carbonate, *Thermochimica Acta*, 36, 343-349 (1980).
- [8] Hajba, S.; Tábi, T.: Cross Effect of Natural Rubber and Annealing on the Properties of Poly(Lactic Acid), *Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering*, 63, 270-277 (2019).
- [9] Bocz, K.; Igricz, T.; Kmetty, Á.; Tábi, T.; Szabó, B.; Vadas, D.; Kiss, L.; Vigh, T.; Marosi, Gy.: Funkcionalizált biopolimer habok fejlesztése szuperkritikus széndioxid segítségével extrúzióval, *Polimerek*, 46-49 (2016).
- [10] <http://www.dyneapak.com/en/nature.html> (2020.11.17.).
- [11] Nofar, N.; Park, C. B.: Poly(lactic acid) foaming, *Progress in Polymer Science*, 39, 1721-1741 (2014).
- [12] <http://www.biopolymernetwork.com/content/Zeafoam/76.aspx> (2020.11.17.).
- [13] Urayama, H.; Moon, S.-I.; Kimura, Y.: Microstructure and Thermal Properties of Polylactides with Different L- and D-Unit Sequences: Importance of the Helical Nature of the L-Sequenced Segments, *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 137-143 (2003).
- [14] Kolstad, J. J.; Vink, E. T. H.; Wilde, B. D.: Assessment of anaerobic of IngeoTM polylactides under accelerated landfill conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1131-1141 (2012).
- [15] Huang, C.; Thomas, N. L.: Fabricating porous poly(lactic acid) fibres via electrospinning, *European Polymer Journal*, 99, 464-476 (2018).
- [16] Tramaco GmbH: Product Information: Tracel IM 3170 MS (2016).
- [17] Lehmann&Voss&Co.: Product Information: Luvobatch PE BA 9537, Lehmann&Voss&Co. (2016).
- [18] Kmetty, Á.; Litauszki, K.; Réti, D.: Characterization of different chemical blowing agents and their applicability to produce poly(lactic acid) foams by extrusion, *Applied Science*, 8, 1960 (2018).
- [19] Technical Product Information: Hydrocerol CT 3168, Clariant Plastics & Coatings GmbH (2016).
- [20] Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.: Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, Wiley, New Jersey (2011).
- [21] Julien, J. M.; Quantin, J. C.; Bénét, J. C.; Bergeret, A.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P.: Chemical foaming extrusion of poly(lactic acid) with chain-extenders: Physical and morphological characterizations, *European Polymer Journal*, 67, 40-49 (2015).
- [22] Matuana, L. M.; Faruk, O.; Diaz, C. A.: Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent, *Bioresour. Technol.*, 100, 5947-54 (2009).
- [23] Kmetty, Á.; Litauszki, K.: Development of Poly (Lactide Acid) Foams with Thermally Expandable Microspheres, *Polymers*, 12, 463 (2020).
- [24] Lee, S.T.; Ramesh, N.S.: Polymeric Foams: Mechanisms and Materials, CRC Press, Boca Raton (2004).